

## Исследование золотых нанотрубок хиральностей (4,3) и (5,3) в модели Хаббарда

© Г.И. Миронов, Е.Р. Филиппова

Марийский государственный университет,  
Йошкар-Ола, Россия

E-mail: 31aisha1986@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

В рамках модели Хаббарда при произвольных величинах кулоновского взаимодействия и электронной концентрации исследованы квантовые системы золотых нанотрубок хиральностей (4,3) и (5,3). Вычислены антикоммутаторные функции Грина, корреляционные функции наносистем, энергетические спектры и энергии основного состояния, ионизации и средства к электрону. На основании полученных данных проведен сравнительный анализ наносистем.

### 1. Введение

В новом поколении электроники нанотрубки и нанопроволоки являются важными составляющими при конструировании электронных устройств. Значительное внимание в последние годы уделяется материалам на основе наночастиц золота, которые находят применение в различных областях науки и техники. Золотые нанопровода независимо от геометрической конфигурации являются проводниками. Прочные металлические провода имеют огромное значение для изготовления нанозлектронных схем.

Недавно золотые нанопроволоки винтового типа были синтезированы при температуре 150 К [1]. Эти однослойные трубчатые структуры образованы истончением золотой фольги электронным пучком. Доказательство того факта, что полученная структура является трубкой, а не стержнем, было получено на ультравысоковакуумном электронном микроскопе высокого разрешения.

Золотой нанопровод с малым диаметром, сохраняющий только одну оболочку [2], называется одностенной золотой нанотрубкой (SWGТ). Диаметр полученной нанотрубки составлял около 0.4 nm, а протяженность — 11 nm. Такие нанотрубки характеризуются набором из двух чисел, например (5,3), которые используются для указания их хиральности.

В работе [3] сообщается, что SWGT (5,3) является надежной наноструктурой, способной переносить большие удлинения без изменения ее проводимости. Нанотрубки должны быть перспективными компонентами для построения различных нанозлектронных схем для дальнейшего применения в нанотехнологии и технике.

В настоящей работе исследованы одностенные золотые нанотрубки хиральностей (4,3) и (5,3) в модели Хаббарда [4], состоящие из  $N = 20, 40$  атомов золота (рис. 1).

Вычислены и исследованы функции Грина, термодинамические средние наносистем, энергетические спектры и энергии основного состояния в рамках этой модели в приближении статических флуктуаций [5].

### 2. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (4,3) из двадцати атомов

Гамильтониан для модели Au<sub>20</sub> в виде нанотрубки (рис. 1, а), можно записать

$$\hat{H} = \varepsilon \sum_{i=1}^{20} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + B \sum_{i \neq j, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i=1}^{20} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — собственная энергия электрона,  $B$  — интеграл переноса электрона с одного узла на другой,  $U$  — энергия кулоновского отталкивания электронов на одном узле,  $n_{i\uparrow} = a_{i\uparrow}^+ a_{i\uparrow}$  — оператор числа частиц,  $a_{i\uparrow}^+$  и  $a_{i\uparrow}$  — операторы рождения и уничтожения частиц.

Введя представление Гейзенберга для операторов рождения частиц  $a_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(\hat{H}\tau) a_{i\sigma}^+(0) \exp(-\hat{H}\tau)$  ( $\hat{H}$  — гамильтониан 1), величина  $\tau$  — мнимое время:  $\tau = it$ ) можно получить систему из двадцати дифференциальных уравнений для двадцати неизвестных операторов

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} a_{1\sigma}^+(\tau) = (\varepsilon + U \langle n_{1\bar{\sigma}} \rangle) a_{1\sigma}^+(\tau) + B(a_{2\sigma}^+ + a_{4\sigma}^+ + a_{5\sigma}^+) + U \Delta n_{i\bar{\sigma}} a_{1\sigma}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} a_{2\sigma}^+(\tau) = (\varepsilon + U \langle n_{2\bar{\sigma}} \rangle) a_{2\sigma}^+(\tau) + B(a_{1\sigma}^+ + a_{3\sigma}^+ + a_{5\sigma}^+ + a_{6\sigma}^+) + U \Delta n_{2\bar{\sigma}} a_{2\sigma}^+(\tau), \\ \dots \\ \frac{d}{d\tau} a_{20\sigma}^+(\tau) = (\varepsilon + U \langle n_{20\bar{\sigma}} \rangle) a_{20\sigma}^+(\tau) + B(a_{16\sigma}^+ + a_{17\sigma}^+ + a_{19\sigma}^+) + U \Delta n_{20\bar{\sigma}} a_{20\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (2)$$

Решив систему дифференциальных уравнений в приближении статических флуктуаций, получим следующее выражение для **фурье-образа** антикоммутаторной

функции Грина:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{0.001 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.6B} + \frac{0.001(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.6B} \right. \\ & + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.2B} + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.2B} + \frac{0.05 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + B} \\ & + \frac{0.05(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + B} + \frac{0.03 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 0.2B} + \frac{0.03(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 0.2B} \\ & + \frac{0.02 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 0.5B} + \frac{0.02(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 0.5B} + \frac{0.07 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 1.3B} \\ & + \frac{0.07(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 1.3B} + \frac{0.001 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 2B} + \frac{0.001(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 2B} \\ & + \frac{0.02 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 4.2B} + \frac{0.02(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 4.2B} + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.6B} \\ & + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.6B} + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2.3B} + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2.3B} \\ & + \frac{0.06 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 1.3B} + \frac{0.06(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 1.3B} + \frac{0.005 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 5.5B} \\ & + \frac{0.005(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 5.5B} + \frac{0.02 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + B} + \frac{0.02(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + B} \\ & + \frac{0.07 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 0.2B} + \frac{0.07(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 0.2B} + \frac{0.01 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + B} \\ & + \frac{0.01(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - B} + \frac{0.003 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 2B} + \frac{0.003(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 2B} \\ & \left. + \frac{0.05 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U - 2.5B} + \frac{0.05(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon - 2.5B} + \frac{0.6 \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \varepsilon - U + 2B} \right. \\ & \left. + \frac{0.06(1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \varepsilon + 2B} \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

Полюса функции Грина (3) определяют энергетический спектр наносистемы; приведенной на рис. 2, нижняя и верхняя хаббардовские „подзоны“ состоят из восемнадцати уровней.

Из анализа энергетического спектра следует, что при значениях параметров  $U = 8 \text{ eV}$ ,  $B = -1 \text{ eV}$  ширины нижней и верхней подзон равны  $D = 8.12 \text{ eV}$ .

С помощью флуктуационно-диссипационной теоремы из (3) можно получить корреляционную функцию  $\langle n_{1\uparrow} \rangle$ , аналогичным образом находится  $\langle n_{1\downarrow} \rangle$ . Вычисления всех этих функций, описывающих поведение квантовой системы, позволяют определить энергию основного состояния

$$\begin{aligned} E_0 = & 2\varepsilon \sum_{i=1}^{10} (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle) + 8B (\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle \\ & + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{2\uparrow}^+ a_{3\uparrow} \rangle + 4 \langle a_{2\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{3\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle \\ & + 3 \langle a_{4\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + 14 \langle a_{5\uparrow}^+ a_{6\uparrow} \rangle) + 2U \sum_{i=1}^{10} \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle. \quad (4) \end{aligned}$$

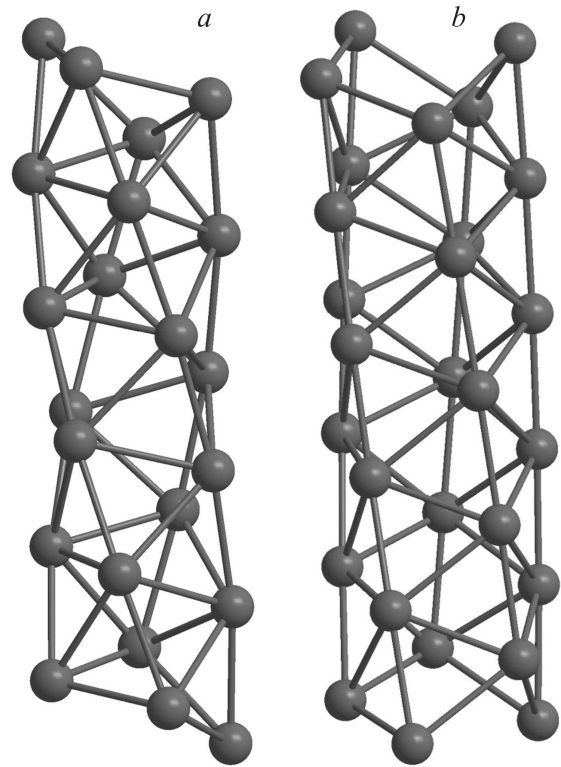


Рис. 1. Геометрические структуры SWGT различной хиральности. *a* – (4,3), *b* – (5,3).

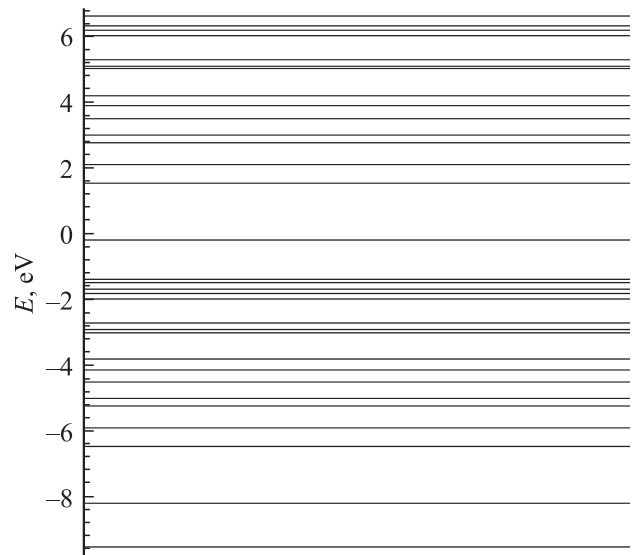
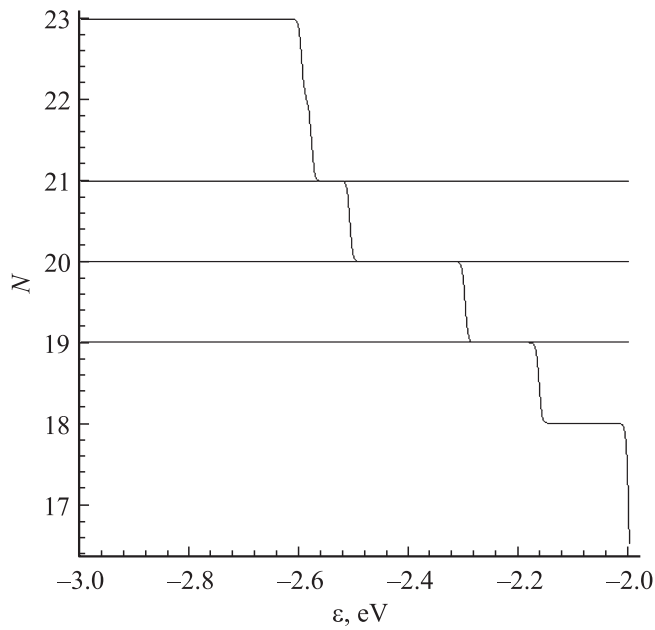
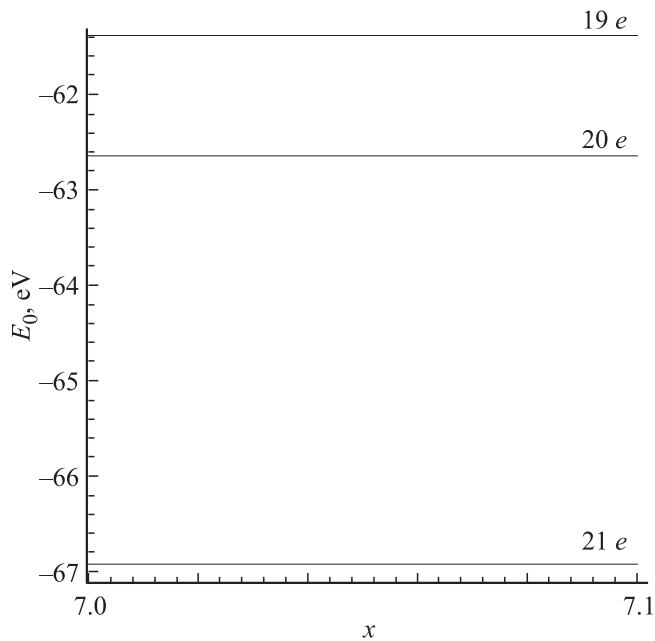


Рис. 2. Энергетический спектр SWGT из  $N = 20$  атомов золота при  $U = 8 \text{ eV}$ ,  $B = -1 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon = -U/2$ .

Решив уравнение на химический потенциал, можно получить, что для SWGT (4,3) из двадцати атомов зависимость числа электронов в наносистеме  $N(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{20} (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle)$  будет иметь вид, представленный на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость концентрации электронов от величины собственной энергии при  $U = 8 \text{ eV}$ ,  $\beta = 200 \text{ eV}$  ( $\beta = 1/kT$ ).



**Рис. 4.** Энергия основного состояния SWGT (4,3) для наносистем  $\text{Au}_{20}^+$  (19 электронов),  $\text{Au}_{20}$  (20 электронов) и  $\text{Au}_{20}^-$  (21 электрон) при  $U/|B| = 8$ .

Определив из этого графика значения для собственной энергии электрона  $\epsilon$ , можно вычислить энергию основного состояния  $E_0$  энергию ионизации  $E_I$  и энергию сродства к электрону  $E_A$ . Подставляя полученные значения  $\epsilon$  в выражение (4), получим энергии основного состояния для нейтральной ( $\text{Au}_{20}$ ) и электрически заряженных ( $\text{Au}_{20}^+$  и  $\text{Au}_{20}^-$ ) нанотрубок (рис. 4).

Из рисунка следует, что при  $U = 8 \text{ eV}$  для золотой нанотрубки с  $N = 20$  атомами  $E_I = 1.28 \text{ eV}$ ,  $E_A = 4.27 \text{ eV}$ . При других значениях кулоновского отталкивания получим другие значения энергий ионизации и сродства к электрону.

### 3. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (4,3) из сорока атомов

Гамильтониан наносистемы для  $\text{Au}_{40}$  имеет тот же вид, что и выражение (1), за исключением количества атомов в системе. Принцип дальнейших расчетов подобен таковому для  $\text{Au}_{20}$ , поэтому будем рассматривать лишь конечные результаты.

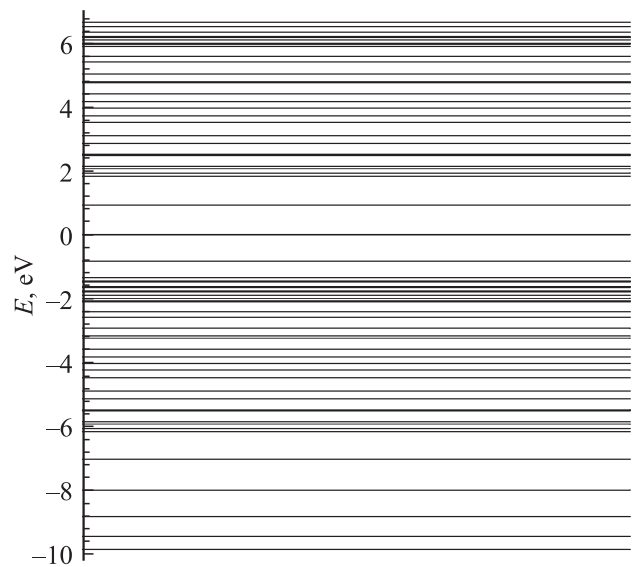
На рис. 5 приведен энергетический спектр для SWGT из  $N = 40$  атомов золота.

При используемых значениях параметров системы нижняя и верхняя хаббардовские „подзоны“, как видно из рисунка, не разделены, поэтому система находится в проводящем состоянии. Эти подзоны состоят из сорока уровней, ширина каждой из них составляет  $D = 8.55 \text{ eV}$ .

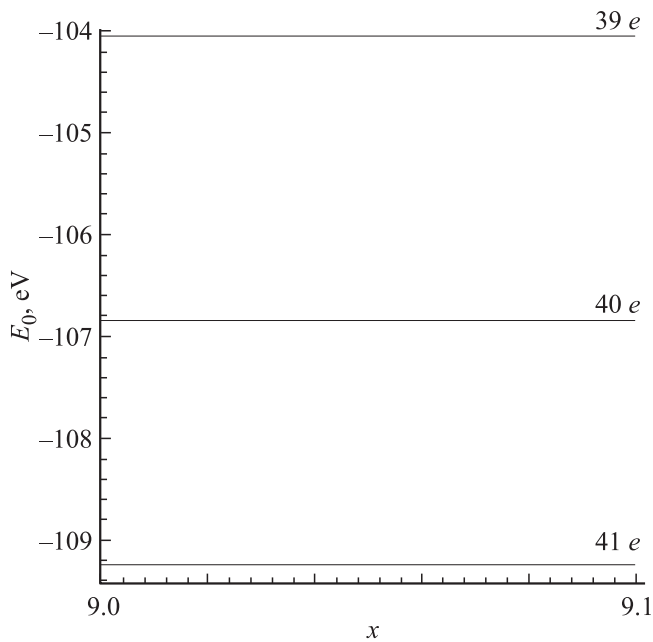
Среднее значение энергии нанокластера будет выражаться следующим образом:

$$E_0 = 2\epsilon \sum_{i=1}^{20} (\langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle) + 8B(\langle a_{1\uparrow}^+ a_{2\uparrow} \rangle + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle + \langle a_{1\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{2\uparrow}^+ a_{3\uparrow} \rangle + 4\langle a_{2\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + \langle a_{3\uparrow}^+ a_{4\uparrow} \rangle + 3\langle a_{4\uparrow}^+ a_{5\uparrow} \rangle + 44\langle a_{5\uparrow}^+ a_{6\uparrow} \rangle) + 2U \sum_{i=1}^{20} \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle. \quad (5)$$

Энергии основного состояния для нейтральной  $\text{Au}_{40}$  и электрически заряженных нанотрубок  $\text{Au}_{40}^+$ ,  $\text{Au}_{40}^-$  показаны на рис. 6.



**Рис. 5.** Энергетический спектр SWGT (4,3) из  $N = 40$  атомов золота при  $U = 8 \text{ eV}$ ,  $B = -1 \text{ eV}$ ,  $\epsilon = -U/2$ .



**Рис. 6.** Энергия основного состояния SWGT (4,3) для наносистем Au<sub>40</sub><sup>+</sup> (39 электронов), Au<sub>40</sub> (40 электронов) и Au<sub>40</sub><sup>-</sup> (41 электрон) при U/|B| = 8.

Присоединив к рассматриваемой наносистеме дополнительный электрон, после решения уравнения, связывающего среднее число электронов в системе с величиной химического потенциала  $\mu$  (в нашем случае  $\mu = -\epsilon$ ), мы смогли вычислить энергию сродства к электрону. Оказалось, что наносистема с лишним электроном энергетически более выгодна по сравнению с электронейтральным кластером нанотрубки. Понижение энергии основного состояния при присоединении лишнего электрона объясняется резким увеличением интенсивности перескоков электронов как в случае слабой, так и в случае сильной связи. Рассматривая электроположительный кластер, когда он лишается одного электрона, удалось вычислить энергию ионизации. При  $U = 8\text{ eV}$  для золотой нанотрубки из  $N = 40$  атомов золота эти энергии принимают следующие значения:  $E_I = 2.78\text{ eV}$ ,  $E_A = 2.4\text{ eV}$ . Однако при увеличении или уменьшении величины кулоновского отталкивания получим другие значения для энергий ионизации и сродства. Следует отметить, что физико-химические свойства кластеров нанотрубки в основном описываются рассматриваемыми энергиями.

#### 4. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (5,3) из двадцати атомов

Гамильтониан Хаббарда золотой нанотрубки хиральности (5,3) (рис. 1, b) имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{6}$$

где

$$\hat{H}_0 = \epsilon \sum_{i=1}^{20} (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + B \sum_{i \neq j, \sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}),$$

$$\hat{V} = U \sum_{i=1}^{20} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}.$$

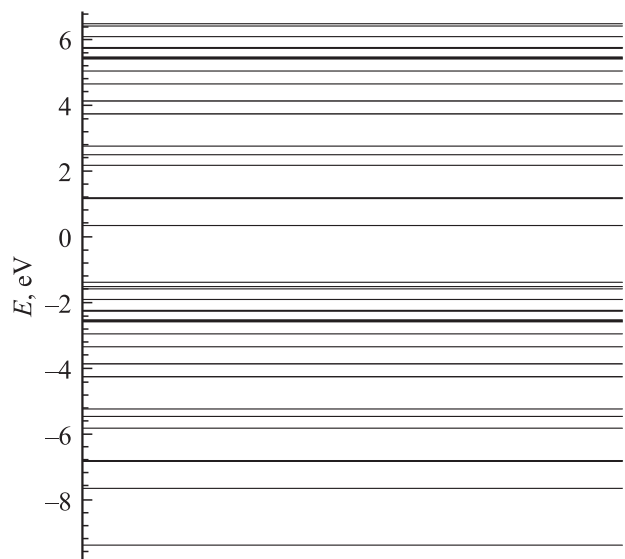
Первое слагаемое в выражении (6)  $\hat{H}_0$  описывает поведение электронов, когда на узле нанокластера имеется один электрон и реализуются перескоки электронов с узла на узел. Гамильтониан  $\hat{V}$  описывает кулоновское отталкивание двух электронов с противоположными проекциями спинов, оказавшихся на одном узле наносистемы. Проекция спина  $\sigma$  принимает два значения:  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ .

Фурье-образ антикоммутирующей функции Грина для первого узла, полюса которого определяют энергетический спектр наносистемы, имеет вид

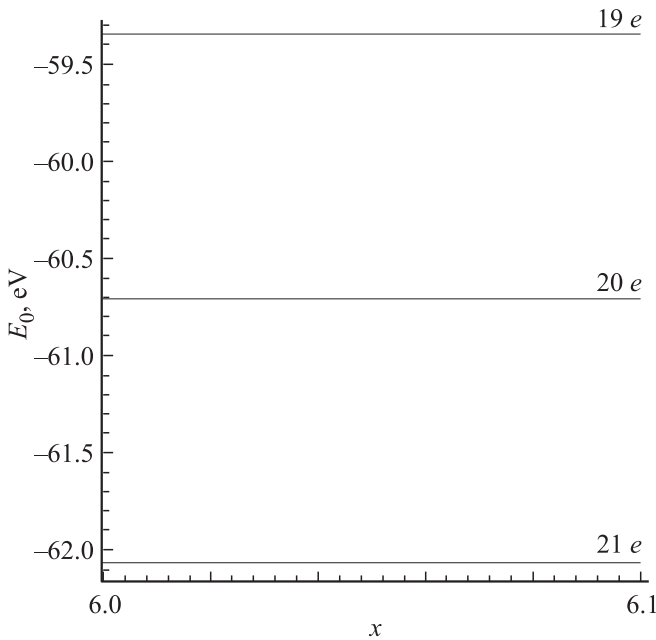
$$\langle\langle a_{1\uparrow}^+ | a_{1\uparrow} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \times \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{20} x_i \langle n_{1\downarrow} \rangle}{E - \epsilon - U - \sum_{k=1}^{20} y_k B} + \frac{\sum_{i=1}^{20} x_i (1 - \langle n_{1\downarrow} \rangle)}{E - \epsilon - \sum_{k=1}^{20} y_k B} \right\}, \tag{7}$$

где  $x_i$  и  $y_k$  — простые числа, полученные при решении системы дифференциальных уравнений. Аналогичные выражения имеют и другие узлы наносистемы. Полюса функции Грина (7) определяют энергетический спектр системы SWGT хиральности (5,3).

Каждая хаббардовская подзона состоит из двадцати уровней энергии. Из рис. 7 видно, что эти подзоны перекрываются, т.е. система находится в проводящем состоянии.



**Рис. 7.** Энергетический спектр SWGT (5,3) из  $N = 20$  атомов золота при  $U = 8\text{ eV}$ ,  $B = -1\text{ eV}$ ,  $\epsilon = -U/2$ .



**Рис. 8.** Энергия основного состояния SWGT (5,3) для наносистем Au<sub>20</sub><sup>+</sup> (19 электронов), Au<sub>20</sub> (20 электронов) и Au<sub>20</sub><sup>-</sup> (21 электронов) при  $U/|B| = 8$ .

Воспользовавшись спектральной теоремой, из выражения вида (7) можно получить аналитические выражения термодинамических средних  $\langle n_{i\sigma} \rangle$  вида (4) для нахождения энергии основного состояния

$$\langle n_{1\uparrow} \rangle = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{20} x_i \left[ f^+ \left( \varepsilon + U + \sum_{k=1}^{20} z_k B \right) + f^+ \left( \varepsilon + \sum_{k=1}^{20} z_k B \right) \right], \quad (8)$$

где  $f^+(x) = 1/[1 + \exp(x/kT)]$  — фермиевское распределение ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура).

Для нанотрубки хиральности (5,3) из двадцати атомов золота энергии основного состояния  $E_0$  представленные на рис. 8.

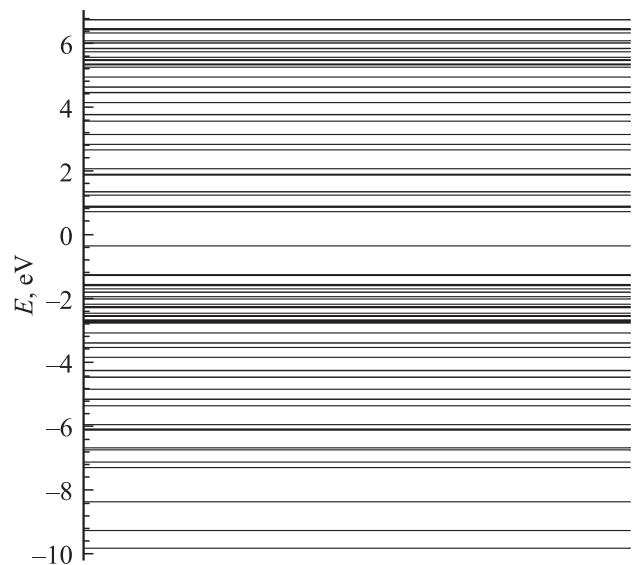
Из рисунка следует, что при  $U/|B| = 8$  энергии составляют  $E_I = 1.35$  eV,  $E_A = 1.36$  eV. Величина  $E_I$  определяет реакционную способность нанокластера, поскольку показывает способность к переносу электронов в химических реакциях. Энергия сродства к электрону характеризует способность наносистемы присоединять добавочные электроны, превращаясь в отрицательно заряженный ион.

### 5. Одностенная золотая нанотрубка хиральности (5,3) из сорока атомов

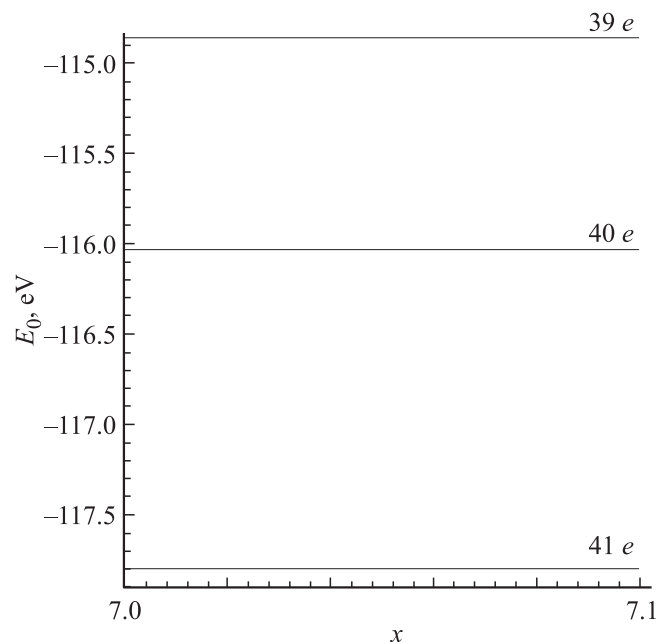
Рассмотрим кластер нанотрубки, состоящий из сорока атомов золота. Записав уравнение движения для

операторов рождения, решив систему дифференциальных уравнений в приближении статических флуктуаций, мы вычислили антикоммутирующие функции Грина для всех узлов наносистемы аналогично (7). Энергетический спектр для SWGT из  $N = 40$  атомов золота представлен на рис. 9.

При значениях параметров системы  $U = 8$  eV,  $B = -1$  eV,  $\varepsilon = -U/2$  ширина подзон составляет  $D = 8.54$  eV. Подзоны не разделены щелью и состоят из тридцати девяти возможных энергетических уровней.



**Рис. 9.** Энергетический спектр SWGT (5,3) из  $N = 40$  атомов золота при  $U = 8$  eV,  $B = -1$  eV,  $\varepsilon = -U/2$ .



**Рис. 10.** Энергия основного состояния SWGT (5,3) для наносистем Au<sub>40</sub><sup>+</sup> (39 электронов), Au<sub>40</sub> (40 электронов) и Au<sub>40</sub><sup>-</sup> (41 электронов) при  $U/|B| = 8$ .

Расчетные данные экспериментов

Параметр	SWGТ (4,3)		SWGТ (5,3)	
	20	40	20	40
Количество атомов $N$	20	40	20	40
Ширина подзоны $D$ , eV	8.12	8.55	7.87	8.54
Энергия ионизации $E_I$ , eV	1.28	2.78	1.35	1.16
Энергия сродства к электрону $E_A$ , eV	4.27	2.4	1.36	1.76

Затем с помощью **фурье-образа** антикоммутирующей функции Грина согласно флуктуационно-диссипационной теореме определяем термодинамические средние, составляем уравнение энергии основного состояния и строим графики для вычисления энергии ионизации и энергии сродства к электрону.

Из рис. 10 определяем, что при  $U = 8$  eV для SWGT (5,3) из  $N = 40$  атомов золота энергия ионизации равна  $E_I = 1.16$  eV, а энергия сродства к электрону  $E_A = 1.76$  eV. Изменяя значения  $U$  и  $B$ , можно получить другие величины энергий.

## 6. Заключение

Энергетические спектры, изображенные на рис. 2, 5, 7 и 9, свидетельствуют о том, что верхние и нижние хаббардовские подзоны не разделены энергетической щелью, при увеличении длины нанотрубки их ширина увеличивается (см. таблицу).

Сравнивая ширины подзон  $D$  у исследуемых нанотрубок, можно отметить, что SWGT (5,3) имеет меньшие значения. Таким образом, ширина подзон зависит от хиральности нанотрубки.

Теперь перейдем к рассмотрению энергий, которые являются основными характеристиками системы. Для SWGT (4,3) и (5,3) при  $U/|B| = 8$  энергия ионизации уменьшается с ростом нанотрубки, а энергия сродства, наоборот, увеличивается. Такое сочетание высокого, положительного по значению энергии сродства к электрону и относительно низкой энергии ионизации — явление редкое как в химии, так и в физике. Оно указывает на то, что SWGT могут одновременно быть как донорами, так и акцепторами электронов в химических процессах.

Полученные результаты позволяют в некоторой степени понять, почему инертный металл Au в масштабе наноуровня начинает проявлять каталитические свойства.

## Список литературы

- [1] Y. Oshima, A. Onga, K. Takayanagi. Phys. Rev. Lett. **91**, 205 503 (2003).
- [2] J.P.K. Doye, D.J. Wales. Cond. Mat. **11**, 38 (1997).
- [3] Y. Chih-Kai. Appl. Phys. Lett. **85**, 2923 (2004).
- [4] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. (London) A **276**, 238 (1963).
- [5] Г.И. Миронов. ФММ **102**, 6, 611 (2006).